



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: 0 554 679 A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 93100445.1

⑮ Int. Cl. 5: C07C 51/29, C07C 45/46,
C07C 63/04, C07C 49/80

⑭ Anmeldetag: 14.01.93

⑯ Priorität: 30.01.92 DE 4202567

⑰ Erfinder: Siegel, Wolfgang, Dr.

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.08.93 Patentblatt 93/32

Spatzenstrasse 9

W-6800 Mannheim 1(DE)

⑯ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR LI NL

Erfinder: Kropf, Rudolf

Sprottauer Strasse 2

W-6703 Limburgerhof(DE)

⑯ Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
W-6700 Ludwigshafen(DE)

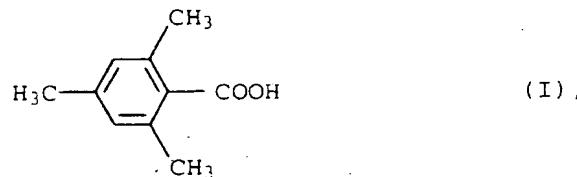
Erfinder: Schroeder, Jochen, Dr.

Collinistrasse 28

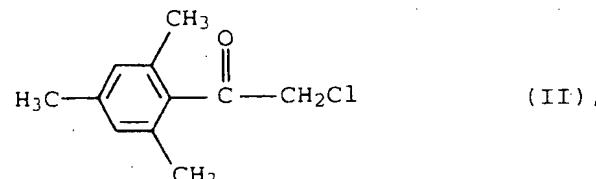
W-6800 Mannheim 1(DE)

⑯ Verfahren zur Herstellung von 2,4,6-Trimethylbenzoësäure.

⑯ Verfahren zur Herstellung von 2,4,6-Trimethylbenzoësäure der Formel I



indem man α -Chlor-2,4,6-trimethylacetophenon mit einer Alkalihydroxid-Lösung und Chlor in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators bei Temperaturen von 0 bis 150 °C und Drücken von 0,01 bis 50 bar umsetzt sowie ein Verfahren zur Herstellung der 2,4,6-Trimethylbenzoësäure I, indem man α -Chlor-2,4,6-trimethylacetophenon der Formel II



durch Umsetzung von 1,3,5-Trimethylbenzol mit Chloracetylchlorid in Gegenwart eines Katalysators bei Temperaturen von 0 bis +150 °C und Drücken von 0,01 bis 50 bar durchführt, wobei man als Katalysator Eisenoxide verwendet.

EP 0 554 679 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2,4,6-Trimethylbenzoësäure aus α -Chlor-2,4,6-trimethylacetophenon sowie dessen Herstellung aus 1,3,5-Trimethylbenzol.

Aus der EP-A-46194 ist bekannt, daß 2,4,6-Trimethylbenzoësäure aus 2,4,6-Trimethylacetophenon über eine Haloformspaltung hergestellt werden kann. Nachteilig bei der beschriebenen Fahrweise ist die mit 5 technischer Natronbleichlauge geringe Raum-Zeit-Ausbeute.

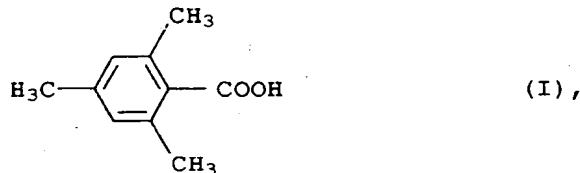
Aus der DE-A-40 00 238 ist bekannt, daß sich 2,4,6-Trimethylacetophenon aus 1,3,5-Trimethylbenzol und Acetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid als Katalysator herstellen läßt. Nachteilig sind dabei die erforderliche molare Menge an Aluminiumtrichlorid sowie der notwendige zweifache Überschuß an 1,3,5-Trimethylbenzol.

10 Die Verwendung von katalytischen Mengen an Eisen(III)-Verbindungen bei Friedel-Crafts-Acylierungen mit Chloracetylchlorid ist z.B. aus J. Org. Chem. USSR 5 (1969) 1103 für FeCl_3 , aus Deposited Doc. (1973) VINITI 6940-6973 für $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, aus Deposited Doc. (1976) VINITI 3747-3776 und Deposited Doc. (1973) VINITI 7429-7473 für Eisenacetonylacetonat und Eisensalicylat bekannt. Eine gute Ausbeute an Acylierungsprodukt wird jedoch nur mit einem 2- bis 4-fachen Überschuß an Aromat erzielt.

15 Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den zuvor genannten Nachteilen abzuheben.

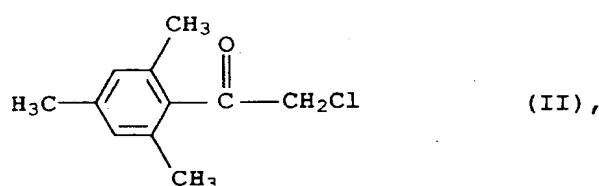
Demgemäß wurde ein neues und verbessertes Verfahren zur Herstellung von 2,4,6-Trimethylbenzoësäure der Formel I

20



25

35



40

durch Umsetzung von 1,3,5-Trimethylbenzol mit Chloracetylchlorid in Gegenwart eines Katalysators bei 45 Temperaturen von 0 bis +150 °C und Drücken von 0,01 bis 50 bar durchführt, wobei man als Katalysator Eisenoxide verwendet.

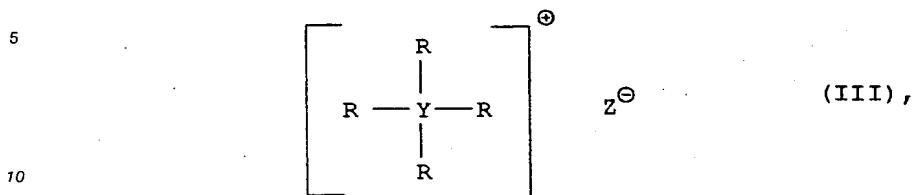
Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich wie folgt durchführen:

α -Chlor-2,4,6-trimethylacetophenon II kann in einer Haloformspaltung mit in situ aus einer Alkalihydroxid-lösung und Chlor erzeugter Alkalihypochlorit-lösung bei Temperaturen von 0 bis 150 °C, bevorzugt 30 bis 50. 80 °C, besonders bevorzugt 40 bis 70 °C und Drücken von 0,01 bis 50 bar, bevorzugt 0,1 bis 5 bar, besonders bevorzugt bei Normaldruck (Atmosphärendruck) in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators umgesetzt werden.

Als Alkalihydroxide eignen sich Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Rubidiumhydroxid und Cäsiumhydroxid, bevorzugt Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, besonders bevorzugt Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

Das Molverhältnis von Alkalihypochlorit zu α -Chlor-2,4,6-trimethylacetophenon II kann in weiten Grenzen variiert werden; liegt in der Regel bei 0,8 : 1 bis 50 : 1, bevorzugt 1 : 1 bis 20 : 1, besonders bevorzugt 1,5 : 1 bis 5 : 1.

Als Phasentransferkatalysatoren kommen zweckmäßig quarternäre Salze in Betracht, insbesondere Katalysatoren der Formel



worin die einzelnen Reste R gleich oder verschieden sein können und jeweils einen aliphatischen, 15 cycloaliphatischen, aromatischen, araliphatischen Rest bedeuten, Y ein Stickstoff-, Phosphor- oder Arsen-atom bezeichnet und Z für ein Säureanion steht. Bevorzugte Katalysatoren sind solche, in deren Formeln die einzelnen Reste R gleich oder verschieden sein können und jeweils einen Alkylrest oder eine 20 Alkoxygruppe mit jeweils 1 bis 18, insbesondere 1 bis 7 Kohlenstoffatomen, einen Cycloalkylrest mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, einen Aralkylrest oder Alkylarylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen Phenylrest bedeuten.

Es kommen z.B. als Ausgangsstoffe III in Frage: Tetramethyl-, Tetra-n-propyl-, Tetraisopropyl-, Tetra-n-butyl-, Tetraisobutyl-, Tetra-*sek.-butyl*-, Tetra-*tert.-butyl*-, Tetrapentyl-, Tetrahexyl-, Tetra-n-heptyl-, Tetraoctyl-, Tetranonyl-, Tetradecyl-, Tetraundecyl-, Tetradodecylammoniumchlorid; (Tetra- β -hydroxyethyl)-ammoniumchlorid, (Tetra- ω -hydroxypropyl)-ammoniumchlorid, (Tetra- β -hydroxypropyl)-ammoniumchlorid, (Tetra- δ -hydroxybutyl)-ammoniumchlorid, (Tetra- ω -hydroxybutyl)-ammoniumchlorid, (Tetra- β -hydroxybutyl)-ammoniumchlorid, Tetra(α,α -dimethyl- β -hydroxyethyl)-ammoniumchlorid, Tetra-(α -methyl- β -hydroxypropyl)-ammoniumchlorid, Tetra-(β,β -dimethyl- β -hydroxyethyl)-ammoniumchlorid, Tetra-(α -ethyl- β -hydroxyethyl)-ammoniumchlorid, Tetra-(α -methyl- ω -hydroxypropyl)-ammoniumchlorid, Tetra-(β -methyl- ω -hydroxypropyl)-ammoniumchlorid, Tetra- β -hydroxypentyl-ammoniumchlorid, Tetra- ω -hydroxypentyl-ammoniumchlorid, Tetra- β -hydroxypentyl-ammoniumchlorid; durch quartäre Substituierung mit vorgenannten Substituenten und/oder mit der Phenyl-, 25 Benzyl-, Cyclohexyl-, Tollyl-, Methylcyclohexyl-, Phenylethyl-, Phenylpropyl-, Phenylbutyl-gruppe am Stickstoffatom sich entsprechend aus Anilin, Benzylamin, o,m,p-Toluidin, Triphenyl-, Tribenzyl-, Tricyclohexyl-, Tri(methylcyclohexyl)-, Tri(phenylethyl)-, Tri(phenylpropyl)-, Tri(phenylbutyl)-amin, in 2-, 3-, 4-Stellung ein- 30 fach oder in 2,4-, 2,3-, 2,6-, 2,5-, 3,4-, 2,5-Stellung zweifach durch die Methylgruppe an jedem Phenylring substituiertem Triphenylamin ergebende Ammoniumchloride, die auch Ammoniumchloride mit 4 vorgenannten aber völlig oder teilweise unterschiedlichen Resten sein können, z.B. die sich durch Substituierung mit dem 35 Methylrest aus N,N-Dimethylanilin, N-Methyl-N,N-diethylamin, N,N-Dicyclohexyl-N-methyl-amin, N-Methyl-N-ethyl-N-n-propylamin, ergebenden quartären Ammoniumchloride; Dimethylbenzyldodecyl-, Cetyltrimethyl-, Methyltriethyl-, Dimethyldiphenyl-, Trimethyl-(o-tert.-butylphenyl)-, β -Ethoxyethyl-dimethyl- 40 lauryl-, Triethyldodecyl-, Trimethyltridecyl-, Trimethyl-diphenylmethyl, Trimethyl-n-dodecyl-, Trimethyl- β -hydroxyethyl-, n-Propyl-trimethyl-, Isoamyltrimethyl-, Benzyl-dimethyl-n-octyl-, Benzyltrimethyl-, Benzyltriethyl-, Phenyltrimethyl-, Dimethyldodecyl-phenyl-, Trimethyl-(phenyl-(1-ethyl)-, Trimethyl-(phenyl-(2-ethyl)-ammoniumchlorid; entsprechende Ammoniumbromide; homologe quartäre Ammoniumsalze von 45 anorganischen oder organischen einbasischen oder mehrbasischen Säuren wie Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, Perchlorsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, salpetrige Säure, Salpetersäure, Kohlensäure; Sulfinsäure wie Benzol- und p-Toluolsulfinsäure; Bor enthaltende Säuren wie Borsäure, Lorfluorwasserstoffsäure; aliphatische Carbonsäuren wie Chloressigsäure, Dichloressigsäure, Trichloressigsäure; oder entsprechende Gemische. Bevorzugt sind die Ammoniumsalze der Salzsäure, Schwefelsäure, 50 Phosphorsäure, p-Toluolsulfinsäure, Monochloressigsäure, Di-, Trichloressigsäure; mit vorgenannten Substituenten am Heteroatom und/oder Säureanion homologe Phosphonium- oder Arseniumsalze.

Das Molverhältnis von Phasentransferkatalysator zu α -Chlor-2,4,6-trimethylacetophenon II kann in weiten Grenzen variiert werden; liegt in der Regel bei 0,001 : 1 bis 0,1 : 1, bevorzugt 0,01 : 1 bis 0,08 : 1, besonders bevorzugt 0,02 : 1 bis 0,05 : 1.

55 Die Umsetzung von 1,3,5-Trimethylbenzol und Chloracetylchlorid kann bei Temperaturen von 0 bis 150 °C, bevorzugt 50 bis 100 °C, besonders bevorzugt 70 bis 90 °C und Drücken von 0,01 bis 50 bar, bevorzugt 0,1 bis 5 bar, besonders bevorzugt bei Normaldruck (Atmosphärendruck) in Gegenwart von 0,0001 bis 5 Mol-%, bevorzugt 0,001 bis 2 Mol-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,5 Mol-% eines

Eisenoxids, bevorzugt Eisen(III)oxid als Katalysator durchgeführt werden.

Das Molverhältnis von Chloracetylchlorid zu 1,3,5-Trimethylbenzol liegt in der Regel bei 0,8 : 1 bis 5 :

1. bevorzugt 0,9 : 1 bis 2,5 : 1, besonders bevorzugt 1 : 1 bis 2 : 1.

Die Reaktion kann in Gegenwart oder in Abwesenheit eines inerten Lösungsmittels durchgeführt

5 werden. Als inerte Lösungsmittel eignen sich aromatische Lösungsmittel wie Nitrobenzol, Chlorbenzol, und aliphatische Lösungsmittel wie Heptan, Toluol, Benzol und chlorierte Lösungsmittel wie Methylchlorid, Mesitylen, bevorzugt Chlorbenzol, Heptan und Mesitylen, besonders bevorzugt Chlorbenzol und Mesitylen.

10 2,4,6-Trimethylbenzoësäure I eignet sich als ein wertvoller Ausgangsstoff für Farbstoffe, Schädlingsbekämpfungsmittel und Pharmazeutika und Photoinitiatoren. Beispielsweise ergibt das der Verbindung I entsprechende Benzoylchlorid durch Umsetzung mit Alkoxyphosphinen Verbindungen, die als wertvolle Photoinitiatoren verwendet werden.

15 Bezuglich weiterer Verwendung wird auf die vorgenannten Veröffentlichungen und Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Band 4, Seiten 272 bis 291, verwiesen.

15 Beispiele

Beispiel 1

20 240 g 1,3,5-Trimethylbenzol und 80 mg Eisen(III)oxid und 240 ml Chlorbenzol werden vorgelegt und zum Rückfluß (ca. 120 °C) erhitzt. Innerhalb einer Stunde werden 230 g Chloracetylchlorid zugegeben. Nach kurzer Zeit setzt HCl-Entwicklung ein. Man röhrt nach beendeter Zugabe noch zwei Stunden nach, bis die Gasentwicklung beendet ist. Die so erhaltene Lösung wird ohne Aufarbeitung in die Haloformspaltung eingesetzt.

25 Beispiel 2

30 120 g 1,3,5-Trimethylbenzol und 40 mg Eisen(III)oxid werden vorgelegt und auf 80 °C aufgeheizt. Innerhalb einer Stunde werden 113 g Chloracetylchlorid zugegeben. Nach beendeter Zugabe röhrt man noch 4 h nach, bis zum Ende der HCl-Entwicklung. Das Produkt wird ohne Aufarbeitung in die Haloformspaltung analog Beispiel 4 eingesetzt.

Beispiel 3

35 500 g Natronbleichlauge (ca. 13% aktives Chlor), 720 g Natronlauge (25 %ig) und 4 g Dimethyldibenzylammoniumchlorid als 50 %ige wäßrige Lösung werden vorgelegt und auf 50 °C aufgeheizt. Man gibt anschließend 202 g einer Lösung von α-Chlor-2,4,6-trimethylacetophenon in Chlorbenzol (Beispiel 1) zu. Die Temperatur wird durch Kühlen bei 50 bis 60 °C gehalten. Innerhalb einer Stunde werden dann 66 g Chlorgas eingeleitet. Nach beendeter Chlorzugabe wird noch fünf Stunden auf Rückflußtemperatur (105 bis 108 °C) aufgeheizt, wobei das Chlorbenzol über einen Wasserabscheider ausgekreist wird.

40 Die gelbe Reaktionslösung wird nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur abgelassen und mit ca. 200 ml konzentrierter Salzsäure auf pH = 2 eingestellt. Die weiße Suspension wird abfiltriert und der Niederschlag zweimal mit je 250 ml kaltem Wasser gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 80 °C getrocknet. Man erhält 90,3 g (90 %) 2,4,6-Trimethylbenzoësäure (Smp.: 155 °C).

45 Beispiel 4

500 g Natronbleichlauge (ca. 13% aktives Chlor), 720 g Natronlauge (25 %ig) und 4 g Dimethyldibenzylammoniumchlorid als 50 %ige wäßrige Lösung werden vorgelegt und auf 50 °C aufgeheizt. Man gibt anschließend 160 g eines Reaktionsaustrages analog Beispiel 2 zu. Die Temperatur wird durch Kühlen bei 50 bis 60 °C gehalten. Innerhalb einer Stunde werden dann 66 g Chlorgas eingeleitet. Nach beendeter Chlorzugabe wird noch fünf Stunden auf Rückflußtemperatur (ca. 105 bis 108 °C) aufgeheizt.

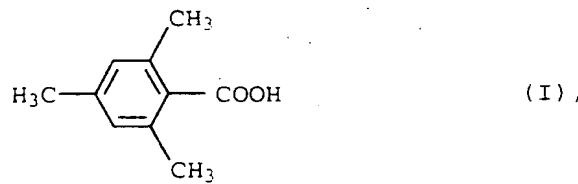
55 Die gelbe Reaktionslösung wird nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur abgelassen und mit ca. 200 ml konzentrierter Salzsäure auf pH = 2 eingestellt. Die weiße Suspension wird abfiltriert und der Niederschlag zweimal mit je 250 ml kaltem Wasser gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 80 °C getrocknet. Man erhält 123,8 g (87 %) 2,4,6-Trimethylbenzoësäure (Smp.: 155 °C).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 2,4,6-Trimethylbenzoësäure der Formel I

5

10

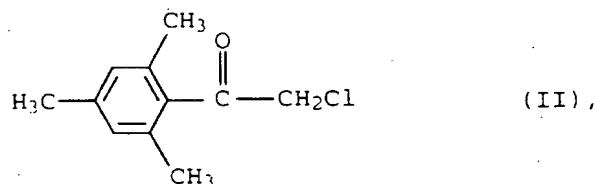


15 dadurch gekennzeichnet, daß man α -Chlor-2,4,6-trimethylacetophenon mit einer Alkalihydroxid-Lösung und Chlor in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators bei Temperaturen von 0 bis 150 °C und Drücken von 0,01 bis 50 bar umsetzt.

20 2. Verfahren zur Herstellung von 2,4,6-Trimethylbenzoësäure der Formel I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man α -Chlor-2,4,6-trimethylacetophenon der Formel II

25

30

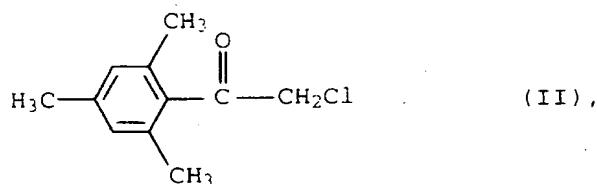


35

3. Verfahren zur Herstellung von α -Chlor-2,4,6-trimethylacetophenon der Formel II

40

45



50

durch Umsetzung von 1,3,5-Trimethylbenzol mit Chloracetylchlorid in Gegenwart eines Katalysators bei Temperaturen von 0 bis +150 °C und Drücken von 0,01 bis 50 bar, indem man als Katalysator Eisenoxide verwendet.

4. Verfahren zur Herstellung von α -Chlor-2,4,6-trimethylacetophenon nach Anspruch 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator Eisen-(III)-oxid verwendet.

5. Verfahren zur Herstellung von α -Chlor-2,4,6-trimethylacetophenon nach Anspruch 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß man 1,3,5-Trimethylbenzol und Chloracetylchlorid im Molverhältnis von 0,3 : 1 bis 3 : 1 einsetzt.

EP 0 554 679 A1

6. Verfahren zur Herstellung von α -Chlor-2,4,6-trimethylacetophenon nach Anspruch 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß man 1,3,5-Trimethylbenzol und Chloracetylchlorid im Molverhältnis von 0,8 : 1 bis 1,2 : 1 einsetzt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

BEST AVAILABLE COPY



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 10 0445

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kenzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL.5)
Y, D	EP-A-0 046 194 (BASF AG) * Ansprüche; Beispiele 1,3 * ---	1-4	C07C51/29 C07C45/46 C07C63/04 C07C49/80
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 86, 1977, Columbus, Ohio, US; abstract no. 189401w, * Zusammenfassung *	1-4	
D	& DEPOSITED DOC. VINITI 6940-6973, 1973, KH.YU. YULDASHEV ET AL ---		
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 102, 1985, Columbus, Ohio, US; abstract no. 63988y, * Zusammenfassung * & JP-A-59 183 830 (NIPPON STEEL CORP) ---	1-4	
Y	EP-A-0 411 252 (RIEDEL-DE HAEN AG) * Seite 2, Zeilen 16-22, 28-35; Seite 4, Zeilen 41-44; Ansprüche 1-6, 11, 12 * -----	1-4	
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. CL.5)			
C07C			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchierort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
BERLIN	26 MAI 1993	VAN AMSTERDAM L.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
<p>X : von besondere Bedeutung allein betrachtet Y : von besondere Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtchriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderer Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 554 679 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
11.09.1996 Patentblatt 1996/37

(51) Int. Cl.⁶: C07C 45/46, C07C 49/80

(21) Anmeldenummer: 93100445.1

(22) Anmeldetag: 14.01.1993

(54) Verfahren zur Herstellung von alpha-Chlor- 2,4,6-trimethylacetophenon

Process for the preparation of alpha-Chloro 2,4,6-trimethylacetophenone

Procédé pour la préparation d'acetophenone alpha chlorée- 2,4,6-triméthylée

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR LI NL

• Kropp, Rudolf
W-6703 Limburgerhof (DE)
• Schroeder, Jochen, Dr.
67117 Limburgerhof (DE)

(30) Priorität: 30.01.1992 DE 4202567

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 046 194 EP-A- 0 411 252

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.08.1993 Patentblatt 1993/32

• CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 86, 1977,
Columbus, Ohio, US; abstract no. 189401w,
• CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 102, 1985,
Columbus, Ohio, US; abstract no. 63988y,

(73) Patentinhaber: BASF Aktiengesellschaft
67063 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:

• Siegel, Wolfgang, Dr.
W-6800 Mannheim 1 (DE)

EP 0 554 679 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingereicht, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Printed by Rank Xerox (UK) Business Services
2.13.4/3.4

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

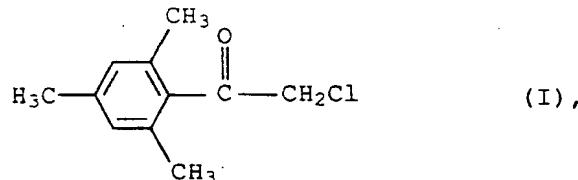
Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von α -Chlor-2,4,6-trimethylacetophenon aus 1,3,5-Trimethylbenzol.

5 Aus der DE-A-40 00 238 ist bekannt, daß sich 2,4,6-Trimethylacetophenon aus 1,3,5-Trimethylbenzol und Acetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid als Katalysator herstellen läßt. Nachteilig sind dabei die erforderliche molare Menge an Aluminiumtrichlorid sowie der notwendige zweifache Überschuß an 1,3,5-Trimethylbenzol.

Die Verwendung von katalytischen Mengen an Eisen(III)-Verbindungen bei Friedel-Crafts-Acylierungen mit Chloracetylchlorid ist z.B. aus J. Org. Chem. USSR 5 (1969) 1103 für FeCl_3 , aus Deposited Doc. (1973) VINITI 6940-6973 für 10 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, aus Deposited Doc. (1976) VINITI 3747-3776 und Deposited Doc. (1973) VINITI 7429-7473 für Eisenacetylacetophenonat und Eisensalicylat bekannt. Eine gute Ausbeute an Acylierungsprodukt wird jedoch nur mit einem 2- bis 4-fachen Überschuß an Aromat erzielt.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den zuvor genannten Nachteilen abzuheften.

Demgemäß wurde ein neues und verbessertes Verfahren zur Herstellung von α -Chlor-2,4,6-trimethylacetophenon 15 der Formel I



25

durch Umsetzung von 1,3,5-Trimethylbenzol mit Chloracetylchlorid in Gegenwart eines Katalysators bei Temperaturen von 0 bis +150°C und Drücken von 0,01 bis 50 bar durchführt, gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Katalysator Eisenoxide verwendet.

30 Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich wie folgt durchführen:

Die Umsetzung von 1,3,5-Trimethylbenzol und Chloracetylchlorid kann bei Temperaturen von 0 bis 150°C, bevorzugt 50 bis 100°C, besonders bevorzugt 70 bis 90°C und Drücken von 0,01 bis 50 bar, bevorzugt 0,1 bis 5 bar, besonders bevorzugt bei Normaldruck (Atmosphärendruck) in Gegenwart von 0,0001 bis 5 Mol-%, bevorzugt 0,001 bis 2 Mol-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,5 Mol-% eines Eisenoxids, bevorzugt Eisen(II)oxid als Katalysator durchgeführt werden.

35 Das Molverhältnis von Chloracetylchlorid zu 1,3,5-Trimethylbenzol liegt in der Regel bei 0,8 : 1 bis 5 : 1, bevorzugt 0,9 : 1 bis 2,5 : 1, besonders bevorzugt 1 : 1 bis 2 : 1.

40 Die Reaktion kann in Gegenwart oder in Abwesenheit eines inerten Lösungsmittels durchgeführt werden. Als inerte Lösungsmittel eignen sich aromatische Lösungsmittel wie Nitrobenzol, Chlorbenzol, und aliphatische Lösungsmittel wie Heptan, Toluol, Benzol und chlorierte Lösungsmittel wie Methylchlorid, Mesitylen, bevorzugt Chlorbenzol, Heptan und Mesitylen, besonders bevorzugt Chlorbenzol und Mesitylen.

45 Das α -Chlor-2,4,6-trimethylacetophenon I eignet sich als Vorprodukt zur Herstellung von 2,4,6-Trimethylbenzoësäure, das ein wertvoller Ausgangsstoff für Farbstoffe, Schädlingsbekämpfungsmittel und Pharmazeutika und Photoinitiatoren ist. Beispielsweise ergibt das der 2,4,6-Trimethylbenzoësäure entsprechende Benzoylchlorid durch Umsetzung mit Alkoxyphosphinen Verbindungen, die als wertvolle Photoinitiatoren verwendet werden.

50 Bezuglich weiterer Verwendung wird auf die vorgenannten Veröffentlichungen und Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Band 4, Seiten 272 bis 291, verwiesen.

Beispiele

50

Beispiel 1

240 g 1,3,5-Trimethylbenzol und 80 mg Eisen(III)oxid und 240 ml Chlorbenzol werden vorgelegt und zum Rückfluß (ca. 120°C) erhitzt. Innerhalb einer Stunde werden 230 g Chloracetylchlorid zugegeben. Nach kurzer Zeit setzt HCl-Entwicklung ein. Man röhrt nach beendeter Zugabe noch zwei Stunden nach, bis die Gasentwicklung beendet ist. Die so erhaltene Lösung wird ohne Aufarbeitung in die Haloformspaltung eingesetzt.

Beispiel 2

120 g 1,3,5-Trimethylbenzol und 40 mg Eisen(III)oxid werden vorgelegt und auf 80°C aufgeheizt. Innerhalb einer Stunde werden 113 g Chloracetylchlorid zugegeben. Nach beendeter Zugabe röhrt man noch 4 h nach, bis zum Ende der HCl-Entwicklung. Das Produkt wird ohne Aufarbeitung in die Haloformspaltung analog Beispiel 4 eingesetzt.

Beispiel 3 (Weiterverarbeitung zur 2,4,6-Trimethylbenzoësäure)

5 500 g Natronbleichlauge (ca. 13% aktives Chlor), 720 g Natronlauge (25 %ig) und 4 g Dimethyldibenzylammoniumchlorid als 50 %ige wäßrige Lösung werden vorgelegt und auf 50°C aufgeheizt. Man gibt anschließend 202 g einer Lösung von α -Chlor-2,4,6-trimethylacetophenon in Chlorbenzol (Beispiel 1) zu. Die Temperatur wird durch Kühlen bei 50 bis 60°C gehalten. Innerhalb einer Stunde werden dann 66 g Chlorgas eingeleitet. Nach beendeter Chlorzugabe wird noch fünf Stunden auf Rückflußtemperatur (105 bis 108°C) aufgeheizt, wobei das Chlorbenzol über einen Wasserscheider ausgekreist wird.

15 Die gelbe Reaktionslösung wird nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur abgelassen und mit ca. 200 ml konzentrierter Salzsäure auf pH = 2 eingestellt. Die weiße Suspension wird abfiltriert und der Niederschlag zweimal mit je 250 ml kaltem Wasser gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet. Man erhält 90,3 g (90 %) 2,4,6-Trimethylbenzoësäure (Smp.: 155°C).

20 Beispiel 4 (Weiterverarbeitung zur 2,4,6-Trimethylbenzoësäure)

25 500 g Natronbleichlauge (ca. 13% aktives Chlor), 720 g Natronlauge (25 %ig) und 4 g Dimethyldibenzylammoniumchlorid als 50 %ige wäßrige Lösung werden vorgelegt und auf 50°C aufgeheizt. Man gibt anschließend 160 g eines Reaktionsaustrages analog Beispiel 2 zu. Die Temperatur wird durch Kühlen bei 50 bis 60°C gehalten. Innerhalb einer Stunde werden dann 66 g Chlorgas eingeleitet. Nach beendeter Chlorzugabe wird noch fünf Stunden auf Rückflußtemperatur (ca. 105 bis 108°C) aufgeheizt.

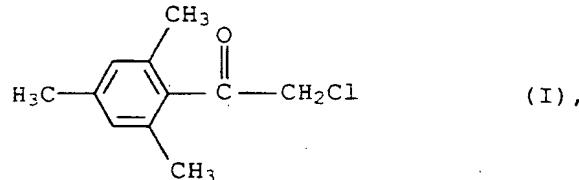
30 Die gelbe Reaktionslösung wird nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur abgelassen und mit ca. 200 ml konzentrierter Salzsäure auf pH = 2 eingestellt. Die weiße Suspension wird abfiltriert und der Niederschlag zweimal mit je 250 ml kaltem Wasser gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet. Man erhält 123,8 g (87 %) 2,4,6-Trimethylbenzoësäure (Smp.: 155°C).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von α -Chlor-2,4,6-trimethylacetophenon der Formel I

35

40



45

durch Umsetzung von 1,3,5-Trimethylbenzol mit Chloracetylchlorid in Gegenwart eines Katalysators bei Temperaturen von 0 bis +150°C und Drücken von 0,01 bis 50 bar, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator Eisen-oxide verwendet.

50

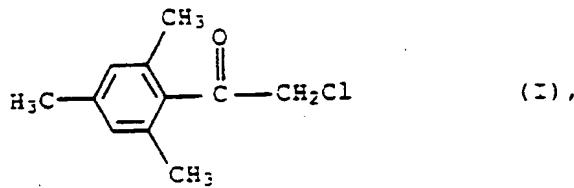
2. Verfahren zur Herstellung von α -Chlor-2,4,6-trimethylacetophenon nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator Eisen-(III)-oxid verwendet.

3. Verfahren zur Herstellung von α -Chlor-2,4,6-trimethylacetophenon nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man 1,3,5-Trimethylbenzol und Chloracetylchlorid im Molverhältnis von 0,3 : 1 bis 3 : 1 einsetzt.

55 4. Verfahren zur Herstellung von α -Chlor-2,4,6-trimethylacetophenon nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man 1,3,5-Trimethylbenzol und Chloracetylchlorid im Molverhältnis von 0,8 : 1 bis 1,2 : 1 einsetzt.

Claims

1. A process for preparing α -chloro-2,4,6-trimethylacetophenone of the formula I



15 by reacting 1,3,5-trimethylbenzene with chloroacetyl chloride in the presence of a catalyst at from 0 to +150°C under from 0.01 to 50 bar, wherein iron oxides are used as catalyst.

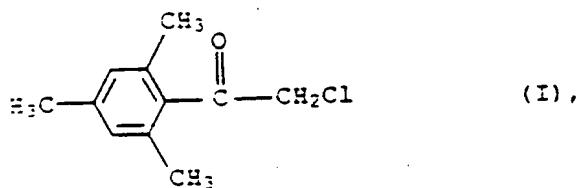
20 2. A process for preparing α -chloro-2,4,6-trimethylacetophenone as claimed in claim 1, wherein iron(III) oxide is used as catalyst.

25 3. A process for preparing α -chloro-2,4,6-trimethylacetophenone as claimed in claim 1 and 2, wherein 1,3,5-trimethylbenzene and chloroacetyl chloride are used in the molar ratio of from 0.3:1 to 3:1.

4. A process for preparing α -chloro-2,4,6-trimethylacetophenone as claimed in claim 1 and 2, wherein 1,3,5-trimethylbenzene and chloroacetyl chloride are used in the molar ratio of from 0.8:1 to 1.2:1.

Revendications

30 1. Procédé de préparation de l' α -chloro-2,4,6-tétraméthylacétophénone de la formule I



40 par la réaction du 1,3,5-triméthylbenzène avec le chlorure de chloracétyle en présence d'un catalyseur à des températures de 0 à +150°C et sous des pressions de 0,01 à 50 bars, caractérisé en ce que l'on utilise des oxydes de fer à titre de catalyseur.

45 2. Procédé de préparation de l' α -chloro-2,4,6-triméthylacétophénone suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise l'oxyde de fer-(III) à titre de catalyseur.

3. Procédé de préparation de l' α -chloro-2,4,6-triméthylacétophénone suivant l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre le 1,3,5-triméthylbenzène et le chlorure d'acétyle dans le rapport molaire de 0,3:1 à 3:1.

50 4. Procédé de préparation de l' α -chloro-2,4,6-triméthylacétophénone suivant l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre le 1,3,5-triméthylbenzène et le chlorure de chloracétyle dans le rapport molaire de 0,8:1 à 1,2:1.